

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 5 月 1 日 (01.05.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/036657 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01B 5/14, 13/00,  
H01M 14/00, H01L 31/04, B32B 9/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/10801

(22) 国際出願日: 2002 年 10 月 17 日 (17.10.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2001-322552  
2001 年 10 月 19 日 (19.10.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED)  
[JP/JP]; 〒100-8405 東京都千代田区有楽町一丁目 12 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 佐藤 一夫 (SATO, Kazuo) [JP/JP]; 〒221-8755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内 Kanagawa (JP). 種田 直樹 (TANEDA, Naoki) [JP/JP]; 〒221-8755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内 Kanagawa (JP). 府川 真 (FUKAWA, Makoto) [JP/JP]; 〒221-8755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内 Kanagawa (JP). 青峰 信孝 (AOMINE, Nobutaka) [JP/JP]; 〒221-8755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町

1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内 Kanagawa (JP). 神戸美花 (KAMBE, Mika) [JP/JP]; 〒221-8755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒101-0042 東京都千代田区神田東松下町 3 8 番地 鳥本鋼業ビル Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

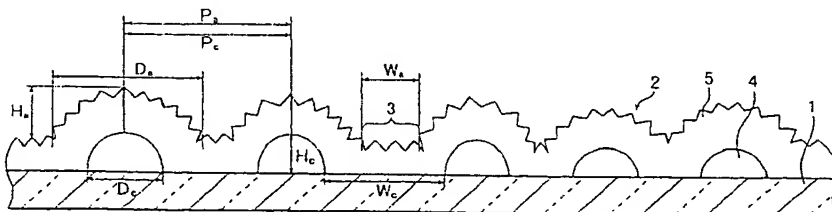
(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SUBSTRATE WITH TRANSPARENT CONDUCTIVE OXIDE FILM AND PRODUCTION METHOD THEREFOR, AND PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT

(54) 発明の名称: 透明導電性酸化物膜付き基体とその製造方法、および光電変換素子



(57) Abstract: A substrate with a transparent conductive oxide film (especially, a substrate with a transparent conductive oxide film useful as a thin-film silicon-based solar cell-use substrate) being excellent in mass-production efficiency, and being characterized by having a low resistance and a high transparency and having a good

light scattering performance in a full wavelength region (300 nm-3 μm) of solar ray, and a production method therefor; and a photoelectric conversion element (especially, solar cell) using the substrate. A substrate with a transparent conductive oxide film, comprising a transparent conductive oxide film provided on the substrate and constituted of a plurality of ridges and a plurality of float portions, the surfaces of the ridges and the flat portions having many continuous, micron-size protrusions.

[続葉有]

WO 03/036657 A1



---

(57) 要約:

低抵抗、高透明で、太陽光の全波長域（300 nm～3 μm）で良好な光散乱性能を有する特徴を有し、量産性に優れた、透明導電性酸化物膜付き基体（特に薄膜シリコン系太陽電池用基板として有用な透明導電性酸化物膜付き基板）とその製造方法および該基板を用いた光電変換素子（特に太陽電池）が提供される。

複数の山部と複数の平坦部とで構成され、該山部および該平坦部の表面がミクロの多数の凸部を連続して有している透明導電性酸化物膜が基体上に設けられた透明導電性酸化物膜付き基体。

## 明 細 書

透明導電性酸化物膜付き基体とその製造方法、および光電変換素子

## 技術分野

本発明は、透明導電性酸化物膜付き基板とその製造方法および該基板を用いた光電変換素子（特に太陽電池）に関する。

## 背景技術

光電変換素子である薄膜系太陽電池には発電層の種類によりアモルファスシリコン（a-Si）系、多結晶シリコン系などがあるが、これらの薄膜シリコン系太陽電池では、その入射光側電極として透明導電性酸化物膜が使用される。この透明導電性酸化物膜は、光電変換効率を高めるために低抵抗・高透明であり、かつ光散乱性能が大きいことが要求される。特公平7-105166号公報には、フッ素を $\text{SnO}_2$ に対して、0.01～4mol%含み、導電電子密度が $5 \times 10^{19} \sim 4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であるフッ素ドーパ $\text{SnO}_2$ 膜が記載されており、膜の吸収量が少なく高透明で、かつ活性水素種に対して高い耐久性があることが見出されている。

特公平6-12840号公報には、表面凹凸（テクスチャ）構造を持ち、入射光を光電変換ユニット内で散乱させる効果をもつため、表面凹凸の小さな透明導電膜と比較して、アモルファスシリコン太陽電池の光電変換効率を高くできる透明導電膜が記載されている。

一方、近年盛んに研究の行われている薄膜多結晶シリコンや薄膜微結晶シリコンのような薄膜結晶質シリコン太陽電池の場合、アモルファスシリコン太陽電池に比べて長波長領域の電池感度が高い。これはアモルファスシリコン系に比べて、より長波長域での高い透明性と光散乱性が透明導電膜には求められることを示す。長波長での光散乱を高めるためには透明導電膜の表面凹凸構造をより大きくすることが有効である。例えば、膜厚を厚くすれば結晶粒径も増大し、表面凹凸

を大きくすることができるが、フッ素ドーパ $\text{SnO}_2$ 膜のような透明導電膜は自由電子による長波長域での光吸収があるため、膜を厚くすると光吸収が増え、透過率が低下してしまう。この結果、表面凹凸を大きくすることにより長波長側の光散乱が増大しても、長波長の光吸収も増加するため全体として太陽電池の光電変換効率は増加しないことから、分光ヘイズ率（以下、単に「ヘイズ率」ともいう。）の高い透明導電膜を用いた光電変換率の高効率化は困難であった。

上記以外にも光電変換層と接する透明導電膜の表面凹凸をコントロールして、光散乱効果を増大する技術は従来良く知られており、特開平3-125481号公報、特開2000-252500号公報、特開昭61-288314号公報、特開昭61-288473号公報、特開昭61-288314号公報、特開2000-232234号公報等に記載がある。

このうち特開平3-125481号公報には、平均粒径の大きい第1層と平均粒径の小さい第2層とを積層した構成をもつことを特徴とした透明電極基板が記載されている。これは平均粒径の大きい第1層で長波長側の光を、平均粒径の小さい第2層で短波長光を屈折散乱させ、より多くの光を光電変換層で吸収させようとするものである。しかしながら、実施例に記載された電極構造では、第1層および第2層ともに透明導電膜であるため自由電子の吸収が避けられない。すなわち、入射光は基板表面の全領域にわたって少なくとも $1.0\ \mu\text{m}$ の第1層膜を通過し、さらに少なくとも $0.2\ \mu\text{m}$ の第2層膜を通過するため、全体として少なくとも $1.2\ \mu\text{m}$ の膜による吸収が生ずる。したがって、光電変換層に到達するまでの光の減衰は避けられない。このため、特開平3-125481号公報に記載されているような基板の構成では、有意な光電変換効率向上は認められないことがわかった。

また、特開2000-252500号公報にもガラス基板上に、表面凹凸の高低差の大きい第1の透明導電膜を形成し、その上に表面凹凸の高低差の小さい第2の透明導電膜を形成したシリコン薄膜系光電変換装置用の透明電極基板が記載されている。第2の透明導電膜の高低差を小さくし、表面をなだらかにすることでスパイク状の突起をなくすことができ、光電変換ユニットにおける接合間の短

絡を低減でき、光電変換装置の性能のバラツキを低減できるとしている。しかしながら、この透明電極基板も、上記した問題点と同様、吸収のある2層の透明導電膜（連続膜）を通過するため、導電膜によって吸収される分だけ光電変換層へ入射する光量が減少し、光電変換効率が向上しないという欠点を持っていることがわかった。

さらに、特開昭61-288314号公報、特開昭61-288473号公報には、通常の電子ビーム蒸着法、真空蒸着法、スパッタ法、CVD法、スプレー法によって形成されたインジウム・錫酸化物、 $\text{SnO}_2$ に代表される透明電極膜は、表面凹凸の高低差が約20～100nm、凸部と凸部の間隔が約50～200nmであり、光電変換層との界面での光散乱効果が不十分であると記載されている。これに対して、透明電極膜の表面を化学的にエッチング処理を行い、高低差約100～500nm、凸部と凸部の間隔約200～1000nmの凹凸面とすることで、界面での光散乱効果を増加させ、光電変換率を上昇することができる」と記載されている。しかしながら、この方式は透明電極膜を形成した後、化学的にエッチング処理を行い、エッチング液を除去するために基板を十分に洗浄、乾燥させてから、光電変換層を形成する必要があるため、工程が複雑になり、量産性に低いといった問題点がある。

また、特開2000-232234号公報には、表面凹凸の高低差が10～100nmであり、表面凹凸のピッチが表面凹凸の高低差より大きく、かつその2.5倍以下にした透明電極をもつ光電変換装置は、開放端電圧の低下や生産歩留まりの低下を招くことなく、光閉じ込め効果による光電変換特性が改著されることが記載されている。しかしながら、この工程における表面凹凸を実現する手段は、前述の例と同様、化学的なエッチングであることから、工程が複雑になり量産性に課題がある。

本発明は、従来技術が有していた上記課題を解決すべくなされたものである。低抵抗、高透明で、太陽光の全波長域（300nm～3 $\mu\text{m}$ ）で良好な光散乱性能を有する特徴を有し、量産性に優れた、透明導電性酸化物膜付き基体（特に薄膜シリコン系太陽電池用基板として有用な透明導電性酸化物膜付き基板）とその

製造方法および該基板を用いた光電変換素子（特に太陽電池）を提供することを目的とする。

#### 発明の開示

本発明で提供する前記透明導電性酸化物膜付き基体を用いることにより、上記目的を達成することができるものである。すなわち、本発明は、以下の要旨を有する。

（１）複数の山部と複数の平坦部とで構成され、該山部および該平坦部の表面がミクロの多数の凸部を連続して有している透明導電性酸化物膜が基体上に設けられたことを特徴とする透明導電性酸化物膜付き基体。

前記山部の高さが $0.2 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 、前記山部間のピッチ（隣接する山部間の頂点と頂点の距離）が直線上に $0.1 \sim 2.0 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

（２）前記凸部の底面径が $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 、高さ／底面径の比が $0.7 \sim 1.2$ であることを特徴とする上記（１）に記載の透明導電性酸化物膜付き基体。

（３）透明導電性酸化物膜が基体上に設けられた透明導電性酸化物膜付き基体のヘイズ率が、 $400 \sim 800 \text{ nm}$ の波長全域にわたって $10 \sim 95\%$ であり、ヘイズ率の最大値と最小値の絶対値の差（最大値－最小値）が $50\%$ 以下であることを特徴とする透明導電性酸化物膜付き基体。

（４）前記透明導電性酸化物膜付き基体のヘイズ率が、 $400 \sim 600 \text{ nm}$ の波長領域において $40 \sim 70\%$ （ $400 \sim 600 \text{ nm}$ 平均）、 $600 \sim 800 \text{ nm}$ の波長領域において $20 \sim 40\%$ （ $600 \sim 800 \text{ nm}$ 平均）であることを特徴とする上記（３）に記載の透明導電性酸化物膜付き基体。

（５）第１の酸化物からなる不連続な小山部と、その上に形成される第２の酸化物からなる連続層であって、該連続層の表面にミクロの多数の凸部を連続して有する連続層とからなる透明導電性酸化物膜が基体上に設けられたことを特徴とする透明導電性酸化物膜付き基体。

（６）前記透明導電性酸化物膜付き基体のシート抵抗が $8 \sim 20 \Omega/\square$ 、浸液

法による550nmにおける透過率が80～90%であることを特徴とする上記(1)～(5)のいずれかに記載の透明導電性酸化物膜付き基体。

(7) 前記小山部の底面径が0.2～2.0μmであることを特徴とする上記(5)に記載の透明導電性酸化物付き基体。

前記第1の酸化物が、透明であることが好ましい。

(8) 前記第1の酸化物が、 $\text{SnO}_2$  からなるか、またはフッ素を含有する $\text{SnO}_2$  からなり、フッ素の含有割合が $\text{SnO}_2$  に対して、0.01mol%以下であることを特徴とする上記(5)に記載の透明導電性酸化物膜付き基体。

前記第2の酸化物が、透明であることが好ましい。

前記第2の酸化物が、導電性を有していることが好ましい。

(9) 前記第2の酸化物が、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ および $\text{In}_2\text{O}_3$  からなる群より選択される少なくとも1種を含む透明導電性酸化物であることを特徴とする上記(5)～(8)のいずれかに記載の透明導電性酸化物膜付き基体。

(10) 前記第2の酸化物が、フッ素をドーピングした錫を主成分とする $\text{SnO}_2$  であり、フッ素を $\text{SnO}_2$  に対し、0.01～4mol%含み、導電電子密度が $5 \times 10^{19} \sim 4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であることを特徴とする上記(5)～(9)のいずれかに記載の透明導電性酸化物膜付き基体。

(11) 前記第1の酸化物からなる不連続な小山部と、前記第2の酸化物からなる連続層との間に、第1および第2の酸化物とは組成が異なる酸化物からなる膜が形成されたことを特徴とする上記(5)～(10)のいずれかに記載の透明導電性酸化物膜付き基体。

(12) 前記第1の酸化物が $\text{SnO}_2$ 、異なる酸化物が $\text{SiO}_2$ 、第2の酸化物がフッ素ドーピングされた $\text{SnO}_2$ であることを特徴とする上記(11)に記載の透明導電性酸化物膜付き基体。

(13) 前記透明導電性酸化物膜付き基体のヘイズ率が、400～800nmの波長全域にわたって10～95%であることを特徴とする上記(1)、(2)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)または(12)に記載の透明導電性酸化物膜付き基体。

(14) 透明基体上に、第1の酸化物からなる不連続な小山部を常圧CVD法により形成し、その上に第2の酸化物からなる連続層を形成することを特徴とする上記(1)～(13)のいずれかに記載の透明導電性酸化物膜付き基体の製造方法。

(15) 前記小山部を、四塩化錫、水、および塩化水素を用いた常圧CVD法により形成することを特徴とする上記(14)に記載の透明導電性酸化物膜付き基体の製造方法。

(16) 前記第1の酸化物からなる不連続な小山部上に、第2の酸化物からなる連続層を常圧CVD法により形成することを特徴とする上記(14)に記載の透明導電性酸化物膜付き基体の製造方法。

(17) 前記第1の酸化物からなる不連続な小山部と、前記第2の酸化物からなる連続層との間に、第1および第2の酸化物とは組成が異なる酸化物からなる膜を常圧CVD法により形成することを特徴とする上記(16)に記載の透明導電性酸化物膜付き基体の製造方法。

(18) 上記(1)～(13)のいずれかに記載の透明導電性酸化物膜付き基体上に、光電変換層を介して、裏面電極を有する光電変換素子。

(19) 前記光電変換層が、p、i、n層がこの順に形成された層であることを特徴とする上記(18)に記載の光電変換素子。

(20) 前記裏面電極が、Agを膜中に95mol%以上含有する金属膜であることを特徴とする上記(18)に記載の光電変換素子。

(21) 前記金属膜が、PdまたはAuを膜中に0.3～5mol%含有していることを特徴とする上記(20)に記載の光電変換素子。

(22) 前記光電変換層と前記裏面電極との間で、前記裏面電極と裏面電極に直近のn層との間に、接触改善層を有していることを特徴とする上記(18)～(21)のいずれかに記載の光電変換素子。

(23) 前記接触改善層の比抵抗が、 $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする上記(22)に記載の光電変換素子。

(24) 前記接触改善層の吸収係数が、波長領域500～800nmにおいて



、 $5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 以下であることを特徴とする上記（２２）または（２３）に記載の光電変換素子。

（２５）前記接触改善層が、酸化亜鉛（ $\text{ZnO}$ ）を主成分とし、膜中の全金属成分の９０原子％以上が $\text{Zn}$ であることを特徴とする上記（２２）～（２４）のいずれかに記載の光電変換素子。

（２６）前記 $\text{ZnO}$ を主成分とする層が、 $\text{Ga}$ または $\text{Al}$ を $\text{Zn}$ との総和に対して０．３～１０ｍｏｌ％含有していることを特徴とする上記（２５）に記載の光電変換素子。

前記接触改善層が、二酸化炭素を０．３～２０ｖｏｌ％含有する不活性ガス中でスパッタ法にて成膜されることが好ましい。

前記スパッタ法による成膜が、ターゲットを基体に対して３０～９０°傾けて行われることが好ましい。

#### 図面の簡単な説明

図１は、本発明の透明導電性酸化物膜付き基体の形状および構成を示す一部切欠き断面図である。

図２は、図１に示す山部の拡大図である。

図３は、塩化水素ガスを利用して作成した小山部の形状を示す電子顕微鏡写真である。a、b、c、dは、それぞれ条件の異なる製造例を示す。

図４は、太陽電池の構成を示す一部切欠き断面図である。

図５は、図４に示す導線以外の部分の拡大図である。

図６のA、および図６のBは、製造例１の実施例で得られた膜表面の凹凸形状を示す電子顕微鏡写真である。

図７のA、および図７のBは、製造例２で得られた膜表面の凹凸形状を示す電子顕微鏡写真である。

図８は、小山部を示す電子顕微鏡写真である。Aは第１の酸化物層をBはその上に形成された第２の酸化物層を示す。

符号の説明

|                |                      |
|----------------|----------------------|
| 1 ガラス基板        | 2 山部                 |
| 3 平坦部          | 4 小山部                |
| 5 連続層          | 10 凸部                |
| $W_a$ 山部間の間隔   | $W_c$ 小山部間の間隔        |
| $H_a$ 山部の高さ    | $H_b$ 凸部の高さ          |
| $H_c$ 小山部の高さ   | $H_d$ 、 $H_e$ 連続層の厚さ |
| $D_a$ 山部の底面径   | $D_b$ 凸部の底面径         |
| $D_c$ 小山部の底面径  | $P_a$ 山部間のピッチ        |
| $P_b$ 凸部間のピッチ  | $P_c$ 小山部間のピッチ       |
| 20 太陽電池        | 21 透明絶縁性基体           |
| 22 透明導電膜       | 23 p層                |
| 24 i層          | 25 n層                |
| 26 光電変換層       | 27 裏面電極              |
| 28 光           | 29 導線                |
| 40 太陽電池用基板     | 41 接触改善層             |
| 42 a-Siのp-i-n層 | 43 裏面電極              |
| 44 ガラス基板       | 45 透明導電性酸化物膜         |

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明を詳細に説明する。

本発明の透明導電性酸化物膜付き基体の形状および構成を図1、図2を用いて説明するが、本発明の透明導電性酸化物膜付き基体とその製造方法、および光電変換素子（以下、太陽電池の具体例について述べる）は、これに限定されない。

本発明の透明導電性酸化物膜付き基体は、図1に示されるように、ガラス基板1上に、不連続な複数の山部2によるマクロな凹凸（テクスチャ）と、この山部間をうめる複数の平坦部3とを有しており、該山部2、および該平坦部3の外表面は、ミクロの多数の凹凸（テクスチャ）を有する構造となっている。以下、上記したような2つの凹凸を有する構造を、ダブルテクスチャ構造という。

上記山部の高さ（平坦部上のミクロの凸部の頂部からの高さ） $H_a$ は0.2～2.0  $\mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは0.3～1.0  $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは0.4～0.7  $\mu\text{m}$ である。上記山部間の間隔（隣接する山部間の平坦部の距離） $W_a$ は直線状に0～2.0  $\mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは1.2  $\mu\text{m}$ 以下、さらに0.4  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、特に、0.1  $\mu\text{m}$ 以上（いずれの山部も不連続である）であることが好ましい。本発明においては、複数の山部は不連続である部分と連続している部分があつてよく、山部間の間隔 $W_a$ が0～2.0  $\mu\text{m}$ であるということは、平坦部がないところがあつてもよいということである。

また、上記山部の底面径 $D_a$ は1.0～3.0  $\mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは1.0～2.0  $\mu\text{m}$ である。

さらに、上記山部間のピッチ（隣接する山部間の頂点と頂点の距離） $P_a$ は直線状に0.1～2.0  $\mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは0.5～1.5  $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは0.7～1.2  $\mu\text{m}$ である。

上記ミクロの多数の凹凸を示す図1の拡大図を図2に示す。図2に示すように、凸部10の高さ $H_b$ が0.05～0.2  $\mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは0.1～0.2  $\mu\text{m}$ である。また、上記凸部間のピッチ（隣接する凸部間の頂点と頂点の距離） $P_b$ は直線状に0.1～0.3  $\mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは0.1～0.2  $\mu\text{m}$ である。

さらに、上記凸部10の底面径 $D_b$ は0.1～0.3  $\mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは0.15～0.3  $\mu\text{m}$ であり、凸部10の高さ $H_b$ ／底面径 $D_b$ の比は0.7～1.2であることが好ましく、より好ましくは0.7～1.0である。

該山部2、および該平坦部3の外表面を、このような山部による凹凸（マクロな凹凸）よりも小さな凹凸（ミクロな凹凸）とすることにより短波長の光を強く散乱することができ、全体として広い領域の光を有効に散乱することが可能になる。すなわち、大きな凹凸である山部により長波長の光を、小さな凹凸表面より短波長の光を散乱することができる。

また、上記ダブルテクスチャ構造により、本発明の透明導電性酸化物膜付き基体は、基体全体において、以下に示す波長とヘイズ率との関係を有している。すなわち、400～800 nmの波長全域にわたって、ヘイズ率が10～95%である。該ヘイズ率は、400～600 nmの波長領域において40～70%以上であることが好ましく、特に、600～800 nmの波長領域において20～40%であることが好ましい。また、ヘイズ率の最大値と最小値の差（最大値－最小値）が50%以下であることが好ましい。

本発明の透明導電性酸化物膜付き基体に用いられる基体は、必ずしも平面で板状である必要はなく、曲面でも異形状でもよい。該基体としては、ガラス基体、セラミックス基体、プラスチック基体、金属基体などが挙げられる。該基体は透光性に優れた透明の基体であることが好ましく、ガラス基板であることが強度および耐熱性の点から好ましい。ガラス基板としては、無色透明なソーダライムシリケートガラス、アルミノシリケートガラス、ボレートガラス、リチウムアルミノシリケートガラス、石英ガラス、ホウ珪酸ガラス基板、無アルカリガラス基板、その他の各種ガラスからなる透明ガラス板を用いることができる。

太陽電池用基板に用いる場合、ガラス基板の厚さは0.2～6.0 mmであることが好ましい。この範囲であると、前記ガラス基板の強度が強く、透過率が高い。また基体は、350～800 nmの波長領域において高い透過率、例えば80%以上の透過率を有することが好ましい。また、十分絶縁性で、かつ化学的、物理的耐久性が高いことが望ましい。

なお、ソーダライムシリケートガラスなどのナトリウムを含有するガラスからなるガラス基板、または低アルカリ含有ガラスからなるガラス基板の場合には、ガラスからその上面に形成される透明電導膜へのアルカリ成分の拡散を最小限にするために、酸化ケイ素膜、酸化アルミニウム膜、酸化ジルコニウム膜などのアルカリバリア層をガラス基板面に施してもよい。

また、ガラス基板の表面に、ガラス基板の表面と、その上に設けられる層との屈折率の差異を軽減するための層をさらに有していてもよい。

ソーダライムガラス基板上に形成するアルカリバリア層は、 $\text{SiO}_2$  や、 $\text{Si}$

$\text{O}_2$  と  $\text{SnO}_2$  の混合酸化物膜や多層膜などであり、その膜厚は  $20 \sim 100 \text{ nm}$  であることが好ましい。膜厚がこの範囲であると、ガラス基板からの透過光の反射および吸収を制御することができる。多層膜の例としては、ソーダライムガラス基板上に  $\text{SnO}_2$  膜と  $\text{SiO}_2$  膜を順次積層した膜が挙げられ、膜厚はそれぞれ  $20 \sim 30 \text{ nm}$ 、 $20 \sim 40 \text{ nm}$  であることが好ましい。特に、該アルカリバリア層の膜厚は、 $40 \sim 60 \text{ nm}$  であることが好ましい。

表面性状の測定として、以下に示す方法により外表面に形成するミクロな凹凸の形状を測定することができる。

#### (1) 表面形状の解析

膜表面の凸部を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察し、得られる顕微鏡写真より、凸部の底面径を測定した。また、膜表面の凹凸形状を SEM、原子間力顕微鏡 (AFM) により観察し、得られる顕微鏡写真より、膜表面の凹凸形、および凸部の高さを解析した。

#### (2) 表面被覆率の測定

第1の酸化物からなる小山部の基体上への被覆率を SEM 写真から測定した。基体上を小山部が占める面積を、基体の当該被覆面全体の面積で割った値を表面被覆率として評価した。

本発明の透明導電性酸化物膜付き基体は、上記のダブルテクスチャ構造を有する透明導電性酸化物膜が透明基体上に形成されていればよく、上記の構造は単一の酸化物で形成されていてもよいが、好ましくは以下で説明する第1および第2の酸化物から構成される。

本発明の透明導電性酸化物膜付き基体の形状は、図1に示されるように、上記した山部2および平坦部3からなるが、その構成は、好ましくはガラス基板1上に形成された第1の酸化物からなる不連続な小山部4と、その上に形成される第2の酸化物からなる連続層5により山部2と平坦部3とが形成されているのが好ましい。

以下に、本発明の透明導電性酸化物膜付き基体の製造方法の常圧CVD法を用いた好適な1例を示すが、本発明の製造方法はこれに限定されない。

ソーダライムガラス基板をベルトコンベア炉において500℃に加熱し、このガラス基板上に、5mol%のシランガスを含む窒素ガス4L/分と、酸素ガス20L/分とを同時に吹き付けシリカ膜を作製する。次に、このシリカ膜付きガラス基板を540℃に加熱し、四塩化錫、水、塩化水素ガスを同時に吹き付けることで、シリカ膜上に第1の酸化物からなる不連続な小山部を形成する。

ガラス基板上における第1の酸化物からなる不連続な小山部の表面被覆率は、10～70%であり、表面被覆率がこの範囲であると、ヘイズ率が400～800nmの波長全域にわたって10～95%となるため好ましい。さらに、該表面被覆率は50～60%であることが好ましく、表面被覆率がこの範囲であると、第2の酸化物形成後に、ヘイズ率が40～70%（400～600nm平均）、20～40%（600～800nm平均）となり、かつ、ヘイズ率の最大値と最小値の絶対値の差（最大値－最小値）が50%以下となるため好ましい。表面被覆率は、上記塩化水素ガスおよび上記水の量を制御することで調節できる。後述の実施例で明らかになるように、常圧CVD法による第1の酸化物からなる不連続な小山部の形成時において、塩化水素ガスを加える割合を増加させることが好ましい。塩化水素を加える割合は、塩化水素と四塩化錫のモル比（以下、 $\text{HCl}/\text{SnCl}_4$  という）で表され、 $\text{HCl}/\text{SnCl}_4$  が1.0～4.0であることが好ましい。 $\text{HCl}/\text{SnCl}_4$  がこの範囲であると、小山部が形成され易く、上記表面被覆率を制御できる。特に、 $\text{HCl}/\text{SnCl}_4$  が2.0～3.0であることが好ましい。

上記第1の酸化物について説明する。

上記第1の酸化物としては、可視光域で高透明な酸化物であればよく、例えば  $\text{SnO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CdO}$ 、 $\text{CdIn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{CdSnO}_3$ 、 $\text{MgIn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{CdGa}_2\text{O}_4$ 、 $\text{GaInO}_3$ 、 $\text{InGaZnO}_4$ 、 $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Cd}_2\text{GeO}_4$ 、 $\text{CuAlO}_2$ 、 $\text{CuGaO}_2$ 、 $\text{SrCu}_2\text{O}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  などが挙げられる。これらのうち、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、および  $\text{In}_2\text{O}_3$  からなる群より選ばれる1種類以上の酸化物を用いることが好ましい。

このような高透明な小山部を上記した透明基体上に作製し、その高さを変える

ことで所望の凹凸構造を透明基体上に作製することができる。

屈折率は、波長400～800nmにおいて、1.8～2.2であることが好ましく、さらに、1.9～2.1であるのが好ましい。

また、上記第1の酸化物からなる小山部は、不連続な突起物であって連続膜ではないので、該突起物に覆われていない透明基体部分は、当然ながら小山部による入射光の吸収損はゼロであるため、光電変換層への入射光量を増やすことができる。

これらの小山部は、後述するヘイズ率を高める（光の散乱度を上げる）部分であり、自由電子による吸収を抑えて、高透明にするために、電気導電性はない方が好ましい。したがって、上記第1の酸化物として $\text{SnO}_2$ を用いた場合、 $\text{SnO}_2$ のみからなるか、フッ素を含有する場合でもフッ素は、 $\text{SnO}_2$ に対して0.01mol%以下の含有量であることが好ましく、より好ましくは0.005mol%以下の含有量である。

次に、第1の酸化物からなる不連続な小山部の上および、小山部で覆われていない平坦なガラス基板上に、第2の酸化物である透明導電性酸化物を常圧CVD法、電子ビーム蒸着法、真空蒸着法、スパッタ法、またはスプレー法を用いて連続層を形成する。低抵抗な透明導電性基板とするためには、小山部の上および、小山で覆われていない平坦なガラス基板上にも第2の酸化物である透明導電性酸化物からなる連続層（以下、第2の酸化物層ともいう）を均一に作製することが好ましい。

また、外表面に形成されるミクロの多数の凹凸は、常圧CVD法を用いると、エッチング工程を要せず形成可能であるため、第2の酸化物層である透明導電性酸化物膜は常圧CVD法により形成されることが好ましい。

第2の酸化物層について説明する。

第2の酸化物としては、可視光域で透明であり、さらに導電性を有している透明導電性酸化物であることが好ましく、例えば、導電性発現のためのドーパントを含む、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ などが挙げられる。これらのうち $\text{SnO}_2$ は、ドーパントとしてフッ素またはアンチモンを $\text{SnO}_2$ に対して0.01～

4 mol %含有することが好ましい。ZnOはドーパントとしてB、Al、Gaからなる群から選択される少なくとも1種をZnOに対して0.02~5 mol %含有することが好ましい。In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はSnをIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に対して0.02~4 mol %含むことが好ましい。

屈折率は、波長400~800 nmにおいて、1.8~2.2であることが好ましく、さらに、1.9~2.1であるのが好ましい。

上記第2の酸化物の導電性を向上させるために、上記第2の酸化物にSnO<sub>2</sub>を用いた場合、ハロゲン元素をハロゲン化水素によりドーピングさせることが好ましい。ハロゲン化水素としては、HF、HCl、HBr、HIなどが挙げられるが、フッ素をドーピングしたSnO<sub>2</sub>が好ましい。具体的には、例えば、フッ素をSnO<sub>2</sub>に対して、0.01~4 mol %含有させることが好ましく、0.1~1 mol %含有させることがより好ましい。

また、上記第2の酸化物としてフッ素をドーピングしたSnO<sub>2</sub>を用いることにより、導電電子密度が向上する。太陽電池に用いる基体としては、導電電子密度は、 $5 \times 10^{19} \sim 4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の範囲であれば好ましく、 $1 \times 10^{20} \sim 2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の範囲であればより好ましい。この範囲であれば、膜の光吸収量が少なく、高透明で、かつ活性水素種に対して高い耐久性があるので、後述する薄膜シリコン系太陽電池を形成する際に一般に用いられる水素プラズマ照射によっても、透明性は損なわれない。

ここで上記第1の酸化物からなる小山部の高さH<sub>c</sub>が0.2~2.0 μmであることが好ましく、より好ましくは0.2~1.0 μm、さらに好ましくは0.4~0.7 μmである。上記小山部間の間隔W<sub>c</sub>は直線状に0.1~2.0 μmであることが好ましく、より好ましくは0.1~1.5 μmである。

また、上記小山部の底面径D<sub>c</sub>が0.2~2.0 μmであることが好ましく、より好ましくは0.2~1.0 μmあり、上記小山部間のピッチ（隣接する小山部間の頂点と頂点の距離）P<sub>c</sub>はP<sub>d</sub>と同値であり、直線状に0.1~2.0 μmであることが好ましく、より好ましくは0.5~1.5 μm、さらに好ましくは0.7~1.2 μmである。



上記第2の酸化物からなる連続層5は、上記小山部4および小山部4が形成されていない部分のガラス基板1の上に連続的に形成されている。

また、図2に示すように、上記連続層5の表面は上述したように、ミクロの多数の凸部10を有しており、上記小山部4上の連続層5の厚さ $H_0$ （ミクロの凸部を含む）は $0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは $0.5 \sim 0.7 \mu\text{m}$ である。同様に、上記ガラス基板1上の連続層5の厚さ $H_0$ （ミクロの凸部を含む）は $0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは $0.5 \sim 0.7 \mu\text{m}$ である。

第1の酸化物と第2の酸化物とは、同じ酸化物を用いてもよく、いずれも $\text{SnO}_2$ を用いることが好ましい。

第1の酸化物からなる小山部を基体上に製造する方法は限定されないが、例えば、金属塩化物を原料として基体を加熱して、常圧CVD法により酸化物を形成する際に、金属塩化物、ハロゲン化水素、水の混合物を用いるが、これらの媒体中の金属元素濃度を調整して行う。具体的には、金属塩化物に対するハロゲン化水素と水の量を調整する。

第2の酸化物層を第1の酸化物の小山部上に連続層として形成し、本発明の山部および平坦部を有する透明導電性酸化物膜を得るには、第1および第2の酸化物とは組成が異なる酸化物からなる薄い酸化物層を、第1および第2の酸化物の間に形成すると容易に確実に製造することができる。

そのため、第1の酸化物からなる不連続な小山部を含む平坦なガラス基板上の表面に、第1および第2の酸化物とは異なる組成の酸化物からなる薄い酸化物層（以下、異なる酸化物層ともいう）を形成させた後に、第2の酸化物層を付加することが好ましい。このような層を第1の酸化物上に形成することにより、第2の酸化物層表面にミクロの多数の凸部が形成されやすく、本発明の山部と平坦部とを有する構造を容易に形成できる。

このような多層構造では各層の界面での反射を軽減し、後述する太陽電池の光電変換層への入射光量を最大にする必要がある。すなわち、ガラス基板、第1の酸化物、異なる酸化物層、第2の酸化物層の各界面での光反射をできるだけ低減

することが望ましい。そのためには、第1の酸化物、第2の酸化物層、および異なる酸化物層の屈折率ができるだけ近いこと、また異なる酸化物層からなる膜ができるだけ薄いことが望ましい。具体的には、Si、Sn、Al、ZrおよびTiからなる群から選ばれる1種以上の元素の酸化物が挙げられ、なかでもSiの酸化物を主成分とする層であることが好ましい。

また、異なる酸化物層は、高い透光性を有する必要があるため、非結晶性である $\text{SiO}_2$ がより好ましい。膜厚は2～40 nmであることが好ましく、10～30 nmであることがより好ましい。

異なる酸化物層、および第2の酸化物層の形成方法を以下に示す。異なる酸化物層として、例えば、 $\text{SiO}_2$ からなる層を用いる。常圧CVD法を用いて $\text{SiO}_2$ からなる層を第1の酸化物からなる不連続な小山部の上および、小山部のない平坦なガラス基板上に形成させる。

具体的には、第1の酸化物からなる小山部が形成されたガラス基板を520℃に加熱し、このガラス基板上に、5 mol %のシランガスを含んだ窒素ガス4 L/分と、酸素ガス3 L/分とを同時に吹き付け、常圧CVD法により非結晶性で $\text{SiO}_2$ からなる層を形成する。さらに、このガラス基板を540℃に加熱し、四塩化錫、水、フッ化水素、メタノールを同時に吹き付け、常圧CVD法を用いることで、第2の酸化物層であるフッ素(F)ドーパ $\text{SnO}_2$ 透明導電性酸化物膜を形成する。

また、第2の酸化物である透明導電性酸化物としては、例えばFドーパ $\text{SnO}_2$ 、アンチモンドーパ $\text{SnO}_2$ 、Snドーパ $\text{In}_2\text{O}_3$  (ITO)、アルミドーパ $\text{ZnO}$ 、ガリウムドーパ $\text{ZnO}$ などを挙げることができる。

本発明の透明導電性酸化物膜付き基体において、第1の酸化物が、ヘイズ率を向上させるために形成されるものであることが好ましく、また、第2の酸化物が導電性および高透明性を有する酸化物であることが好ましい。さらに、第1の酸化物、および第2の酸化物層の屈折率は、同等程度であることが好ましく、具体的には1.8～2.2であることが好ましい。第1の酸化物と第2の酸化物の屈折率がともにこの範囲であると、第1の酸化物と第2の酸化物との界面における

光の反射が制御され、透過率が低下しないことから好ましい。

第1の酸化物は、ヘイズ率を向上させるものであることが好ましく、これに対し、連続層として形成される第2の酸化物層は、導電性および高透明性を有する酸化物であることが好ましい。

本発明の透明導電性酸化物膜付き基体は、前述のような形状の複数の山部とその間をうめる複数の平坦部とで構成され、該山部および外平坦部の表面がミクロの多数の凸部を連続して有するものである。基板上から山部の頂上（ミクロの凸部を含む）までの高さは0.8～3.0  $\mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは0.8～1.0  $\mu\text{m}$ であり、導電性は膜全体のシート抵抗が8～20  $\Omega/\square$ であることが好ましく、より好ましくは8～12  $\Omega/\square$ である。550 nmにおける透過率（透明性）は、後に実施例で詳述する浸液法で測定した場合、80～90%であることが好ましく、より好ましくは85～90%である。また、ヘイズ率は前述したように、400～800 nmの波長全域にわたって10～95%であることが好ましい。

上記構成を後述する太陽電池等の光電変換素子の透明電極（本発明における透明導電性酸化物膜）に用いると、基体を経て入射された光は、透明電極により屈折、散乱されて光電変換部に入射し、光電変換部中を長い距離にわたって通過する。その結果、多くの光が光電変換部にて吸収され、光電変換効率が向上する。

以上で説明した透明導電性酸化物膜付き基体と、光電変換層、および裏面電極を有する本発明の光電変換素子（以下、太陽電池として説明する）の構成を示す好適な1例を図4を用いて説明するが、本発明の透明導電性酸化物膜付き基体、太陽電池およびそれらの製造方法はこれに限定されない。

図4に示されるように、本発明の太陽電池は20で図示されており、ガラス基板21上に、本発明の透明導電性酸化物膜付き基体に用いられる透明導電性酸化物膜22、光電変換層26と、裏面電極層27とを有している。この構成は、比較的 low cost で製造可能な光電変換装置の1つである。かかる太陽電池20は、光28がガラス基板21側から入射し、主としてi層24内で吸収されるように設計されている。起電力は透明導電性酸化物膜22と裏面電極27の2つの電極

間で発生し、導線 29 を通して太陽電池から電気が取り出される。

以下に各構成について説明する。

光電変換層 26 は、一般的な太陽電池に使用することができる光電変換層であれば使用可能である。図 4 に示される光電変換層 26 の構造は、p 層 23、i 層 24 および n 層 25 をこの順に形成された 3 層からなるシングル構造となっている。p 層の材料としては水素化アモルファスシリコンカーバイド ( $a-SiC:H$ ) が挙げられ、i 層の材料としては水素化アモルファスシリコン ( $a-Si:H$ )、結晶シリコン ( $c-Si$ )、微結晶シリコン ( $\mu c-Si$ )、水素化アモルファスシリコンゲルマニウム ( $a-SiGe:H$ ) が挙げられる。また、n 層材料としては水素化アモルファスシリコン ( $a-Si:H$ )、微結晶シリコン ( $\mu c-Si$ ) が挙げられる。

この中でも、p 層として  $a-SiC:H$  層、i 層として  $a-Si:H$  層、および n 層として  $a-Si:H$  層がこの順に形成された 3 層（以下、 $a-Si$  の p-i-n 層）からなるシングル構造が好ましい。

また、他の例として、例えば、 $a-Si$  の p-i-n 層上に、さらに別の p-i-n 層が形成されたタンデム構造の起電層が好ましく使用される。より好ましくは、 $a-Si$  の p-i-n 層上に形成される層が、p 層として  $a-Si:H$  層、i 層として微結晶  $Si$  層、および n 層として  $a-Si:H$  層がこの順に形成された 3 層、または p 層として  $a-Si:H$  層、i 層として  $a-SiGe:H$  層、および n 層として  $a-Si:H$  層がこの順に形成された 3 層であるタンデム構造の起電層である。タンデム構造の起電層を光電変換層に用いることにより、短波長のみならず長波長側の光の光電変換も可能となることから、ダブルテクスチャ構造を有する本発明の透明導電性酸化物膜付き基体に上記タンデム構造の起電層を用いれば、光電変換効率の向上効果はより明らかなものとなる。

次に、上記裏面電極層 27 の電極材料としては、 $Ag$  または  $Ag$  合金、 $Al$  または  $Al$  合金などを主成分とする層を用いることができ、好ましくは、結晶性の  $Ag$  を膜中に 95 mol % 以上含有する金属膜を用いる。結晶性の  $Ag$  を裏面電極の金属膜に用いることにより、上記光電変換層 26 を透過してきた光を反射さ

せ、再び反射光を光電変換層 26 に戻すことが可能となることから、光電変換効率の向上効果につながる。

上記金属膜は、Pd および／または Au を成分として含有してもよい。膜中の Pd および Au の含有量は、Ag との総和に対して、それぞれ 0.3～5 mol % であることが好ましく、0.3～3 mol % であることがより好ましい。

また、Ag のみからなる層である場合、不純物量の合計は 1 mol % 以下であることが好ましい。

本発明の太陽電池は、図 4 に示す上記裏面電極層 27 と、光電変換層 26 との間に接触改善層を有していてもよい。本発明の透明導電性酸化物膜、および接触改善層を有する太陽電池用基板の 1 例を図 5 を用いて説明するが、本発明の透明導電性酸化物膜付き基体とその製造方法、および光電変換素子はこれに限定されない。

図 5 に示されるように、太陽電池用基板は 40 で図示されており、ガラス基板 44、本発明における透明導電性酸化物膜 45、a-Si の p-i-n 層からなる光電変換層 42、接触改善層 41、および裏面電極 43 とを有している。

上記接触改善層 41 は、図 5 に示されるように、上記 a-Si の p-i-n 層 42 と、裏面電極 43 との間にあり、a-Si の p-i-n 層 42 で表される光電変換層と裏面電極 43 で表される裏面電極との接触性を改善するために用いられる。

また、接触改善層 41 は、比抵抗および吸収係数が小さいことが好ましい。具体的には、比抵抗が  $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  以下であることが好ましく、より好ましくは、 $5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  以下である。上記接触改善層 41 の比抵抗が、この範囲であると、光電変換層である a-Si の p-i-n 層 42 で光電変換された起電力を、低減させることなく裏面電極である裏面電極 43 へ通すことが可能となる。

吸収係数は、好ましくは波長領域 500～800 nm において、 $5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$  以下であり、 $2 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$  以下であることがより好ましい。上記接触改善層 41 の吸収係数が、この範囲であると、光電変換層である a-Si の p-i

—n層42を透過した光を、吸収することなく裏面電極である裏面電極43へ透過させることが可能となる。

上記接触改善層41の材料としては、酸化亜鉛（ZnO）を主成分とし、膜中の全金属成分の90原子%以上がZnであることが好ましい。より好ましくは、上記酸化亜鉛を主成分とする層にガリウム（Ga）を含有させてなる層、またはアルミニウム（Al）を含有させてなる層を用いることである。GaやAlを含有させることにより、導電電子密度が上がり、酸化亜鉛に対してドーパントとして働くことにより、接触改善層41全体の導電性の向上といった効果を有する。

また、GaまたはAlを含有させる含有量は、Znとの総和に対して0.3～10mol%であることが好ましく、より好ましくは、0.3～5mol%である。この範囲であると、導電性の過剰な向上による接触改善層41の吸収係数の増大を防ぐことができる。

さらに、GaやAlを含有する酸化亜鉛層である場合は、不純物を含んでいてもよく、不純物量の合計は1mol%以下であることが好ましい。

本発明は、プラズマCVD法、スパッタ法を用いて、上記太陽電池を形成する方法を提供する。

具体的には、本発明の透明導電性酸化物膜付き基体上に、光電変換層を形成させる方法がプラズマCVD法である。さらに、上記光電変換層上に上記接触改善層および上記裏面電極をこの順で形成させる方法がスパッタ法である。

プラズマCVD法は、一般的な太陽電池において光電変換層を形成する条件で行うことができ、例えば、a-Siのp-i-n層を、後述する実施例に示す条件で行うことができる。

スパッタ法は、上記接触改善層を、上記光電変換層上に形成させる方法であり、具体的には、光電変換層の上に、Gaをドーピングさせた酸化亜鉛（以下、GZO）をターゲットに用い、不活性ガス雰囲気ですパッタすることにより、接触改善層を積層する方法である。

また、GZO層の形成方法に関しては特に限定されず、スパッタ法、真空蒸着法等の物理蒸着法やCVD法等の化学蒸着法が用いられるが、より低温基板温度

で良好な導電膜特性が得られる物理蒸着法が好ましい。後述する実施例では直流スパッタ法を用いているが、これを高周波スパッタリング法で行ってもよい。

同様に、接触改善層であるGZO層上に、裏面電極層としてAgを95mol%以上含有する金属（以下、Ag系金属という）をターゲットに用い、不活性ガス雰囲気ですパッタすることにより、裏面電極層を積層する方法もスパッタ法である。

本発明の太陽電池は、例えば次のように製作される。まず、接触改善層を形成するGZOターゲットを直流マグネトロンスパッタ装置のカソードに取り付ける。さらに、光電変換層が形成された透明導電性酸化物膜付き基体を基板ホルダーに取り付ける。次いで、成膜室内を真空に排気後、スパッタガスとして、アルゴンガスを導入する。スパッタガスには、アルゴンガスの他に、He、Ne、Krなどの不活性ガスを用いることができるが、放電が安定で、価格が安価であるアルゴンガスが好ましい。また、二酸化炭素を0.3～20vol%含有する不活性ガスであることがより好ましく、さらに好ましくは、0.3～10vol%である。二酸化炭素を含有させることにより、Gaドーピングによる導電性の過剰な向上による吸収係数の増大を防ぐことができる。

スパッタ中の圧力としては、0.1～1.5Paが適当である。また、残留ガス圧は $1.0 \times 10^{-5}$ ～ $2.5 \times 10^{-3}$ Paが好ましい。基板温度としては、太陽電池特性の観点から室温～200℃、特に100～150℃であることが適当である。

また、上記スパッタによる成膜が、GZOターゲットを基体に対して30～90°傾けてスパッタを行う（以下、斜めスパッタという）ことが、低抵抗と低吸収を両立できることから好ましい。

裏面電極層の形成は、接触改善層同様、まず、裏面電極層を形成するAg系金属ターゲットを直流マグネトロンスパッタ装置のカソードに取り付ける。さらに、前述のようにして接触改善層が形成された基体を基板ホルダーに取り付ける。次いで、成膜室内を真空に排気後、スパッタガスとして、アルゴンガスを導入する。スパッタガスには、アルゴンガスの他に、He、Ne、Krなどの不活性ガ

スを用いることができるが、放電が安定で、価格が安価であるアルゴンガスが好ましい。

スパッタ中の圧力も同様に、 $0.1 \sim 1.5 \text{ Pa}$ が適当である。また、残留ガス圧は $1.0 \times 10^{-5} \sim 2.5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ が好ましい。スパッタ時の基体の温度としては、基板と膜との密着性の観点から室温 $\sim 200^\circ\text{C}$ 、特に $100 \sim 150^\circ\text{C}$ で行うことが適当である。スパッタ時に基体を加熱することにより、裏面電極であるAgの結晶性の向上、反射率の向上、および基板全体の低抵抗化が図られるため好ましい。

また、裏面電極層として、Pdおよび／またはAuを含有するAg層を形成するとき、Pdおよび／またはAuをそれぞれ別々のターゲットとして用いて形成してもよく、また、あらかじめ所望の組成のPdおよび／またはAuを含有するAg合金を作成して、それをターゲットとして用いてもよい。

上記プラズマCVD法、および上記スパッタ法により形成された、光電変換層、接触改善層、および裏面電極層の各膜厚を以下に示す。

光電変換層は、上述したように、a-Siのp-i-n層の上に別のp-i-n層が形成されたタンデム構造の場合、a-Siのp-i-n層上に形成される層が、p層としてa-Si:H層、i層として微結晶Si層、およびn層としてa-Si:H層がこの順に形成された3層、またはp層としてa-Si:H層、i層としてa-SiGe:H層、およびn層としてa-Si:H層がこの順に形成された3層であるタンデム構造の場合がある。このため、光電変換層の膜厚は、形成される起電層の種類により異なる。プラズマCVD法により形成されるp層またはn層の膜厚は、 $5 \sim 15 \text{ nm}$ の範囲であり、i層の膜厚は、 $100 \sim 400 \text{ nm}$ である。また、タンデム構造における微結晶Si層の膜厚は、 $500 \sim 3000 \text{ nm}$ である。

スパッタ法により形成された接触改善層の膜厚は $50 \sim 200 \text{ nm}$ であることが好ましく、より好ましくは $50 \sim 150 \text{ nm}$ である。接触改善層がGZO層であるときの膜厚は $50 \sim 150 \text{ nm}$ であることが好ましい。接触改善層の膜厚がこの範囲であると、本発明の透明導電性酸化物膜付き基体のようなダブルテクス



チャ構造に対しても十分な接触改善効果が確認される。

また、裏面電極層の膜厚は、100～300 nmであることが好ましく、より好ましくは150～250 nmである。特に、裏面電極層がAgであるときの膜厚は150～250 nmであることが好ましい。

#### 実施例

ダブルテクスチャ構造を有する本発明の透明導電性酸化物膜付き基板を以下の実施例に示す条件で作製した。

##### (1) 製造例1

##### <第1の酸化物の形成>

###### a) 実施例

透明導電性酸化物膜付き基板は、ソーダライムガラス基板上に常圧CVD法で作製した。300 mm×300 mm×1.1 mm厚のソーダライムガラス基板をベルトコンベア炉（ベルト速度1 m/分）で500℃に加熱し、まず5 mol %のシランガスを含む窒素ガス4 L/分と酸素ガス20 L/分を同時に吹き付けシリカ膜を作製した。次に、このシリカ膜付きガラス基板を540℃に加熱し、四塩化錫、水、塩化水素ガスを同時に吹き付け、第1の酸化物である $\text{SnO}_2$ を形成した。四塩化錫はあらかじめ45℃に加熱し、窒素ガスを2 L/分で吹き込んで基板上に移送した。また100℃に加熱した水を15 g/分、塩化水素ガスを0.5 L/分で基板に吹き付けた。

製膜後、SEMにより膜表面の凹凸形状を観察したところ、第1の酸化物である $\text{SnO}_2$ は連続膜ではなく、マクロな凹凸からなる小山部を形成していることがわかった。基板を真上から観察したSEM像を画像処理して計算したところ、小山部を形成する $\text{SnO}_2$ によるガラス基板表面の被覆率は60%、 $\text{SnO}_2$ からなる小山部の高さ $H_c$ は0.4～0.6  $\mu\text{m}$ 、 $\text{SnO}_2$ による小山部の底面径 $D_c$ が0.5～0.7  $\mu\text{m}$ 、隣接する小山部間の間隔 $W_c$ が0.2～0.5  $\mu\text{m}$ 、隣接する小山部間のピッチ $P_c$ が0.7～1.2  $\mu\text{m}$ であった。また、後述する測定方法により、第1の酸化物からなる小山部のシート抵抗は20 M $\Omega$ /□以上、ヘイズ率は55%（400～600 nm平均）、70%（600～800 nm）

m平均)であり、浸液法による550nmにおける透過率は88%として求められた。

#### b) 参考例

上記実施例と同様、300mm×300mm×1.1mm厚のソーダライムガラス基板をベルトコンベア炉(ベルト速度1m/分)で500℃に加熱し、まず5mol%のシランガスを含む窒素ガス4L/分と酸素ガス20L/分を同時に吹き付けシリカ膜を作製した。次に、このシリカ膜付きガラス基板を540℃に加熱し、四塩化錫、水、塩化水素ガスを以下に示す割合で吹き付け、第1の酸化物である $\text{SnO}_2$ を形成した。また、四塩化錫はあらかじめ45℃に加熱し、窒素ガスを2L/分で吹き込んで基板上に移送した。また100℃に加熱した水を15g/分、塩化水素ガスを0~0.6L/分で基板に吹き付けた。図3のa~dは、電子顕微鏡写真である。

まず、塩化水素を添加しない場合、小山部の形状は図3のdに示されるような形状(小山部の高さ300nm)となり、表面被覆率は96%となり、最終的に得られる透明電極全体のヘイズ率が20%(400~800nm平均)程度となった。これに対し、塩化水素と四塩化錫のモル比( $\text{HCl}/\text{SnCl}_4$ )が1.1の場合、小山部の形状は図3のcに示されるような形状(小山部の高さ390nm)となり、表面被覆率は80%となり、最終的に得られる透明電極全体のヘイズ率が30%(400~800nm平均)程度となる。同様に、 $\text{HCl}/\text{SnCl}_4$ が2.2の場合、小山部の形状は図3のbに示されるような形状(小山部の高さ570nm)となり、表面被覆率は53%となり、最終的に得られる透明電極全体のヘイズ率が60%(400~800nm平均)程度となった。 $\text{HCl}/\text{SnCl}_4$ が3.3の場合、小山部の形状は図3のaに示されるような形状(小山部の高さ730nm)となり、表面被覆率は47%となり、最終的に得られる透明電極全体のヘイズ率が70%(400~800nm平均)程度となった。

#### <第2の酸化物層の形成>

##### a) 実施例

次に、先の実施例で得られた $\text{SnO}_2$ よりなる小山部の上に常圧CVD法を用

いて、異なる酸化物層として非結晶の $\text{SiO}_2$ 膜を形成した。ガラス温度は $520^\circ\text{C}$ 、 $5\text{mol}\%$ のシランガスを含む窒素ガス量は $0.6\text{L}/\text{分}$ 、酸素ガス量は $3\text{L}/\text{分}$ とした。さらにこの基板を $540^\circ\text{C}$ に加熱し、四塩化錫、水、 $\text{HF}$ ガス、メタノールを吹き付けて第2の酸化物層であるFドープ $\text{SnO}_2$ 膜を形成した。四塩化錫はあらかじめ $45^\circ\text{C}$ に加熱し、窒素ガスを $12\text{L}/\text{分}$ 吹き込んで基板上に移送した。また $100^\circ\text{C}$ に加熱した水を $90\text{g}/\text{分}$ 、 $\text{HF}$ ガスを $3\text{L}/\text{分}$ 基板上に吹き付けた。またあらかじめ $30^\circ\text{C}$ に加熱したメタノールに窒素ガスを $0.1\text{L}/\text{分}$ 吹き込んで、基板に吹き付けた。

膜表面の凹凸形状をSEM、AFMにより観察した。SEM観察によると、第2の酸化物層であるFドープ $\text{SnO}_2$ 膜は連続層となっており、Fドープ $\text{SnO}_2$ 膜によるガラス基板表面の被覆率は $100\%$ だった。SEM、AFM観察によると、山部の高さ $H_s$ は $0.4\sim 0.6\mu\text{m}$ 、隣接する山部間の間隔 $W_s$ は $0\sim 0.4\mu\text{m}$ 、山部の底面径 $D_s$ は $1.0\sim 1.5\mu\text{m}$ 、隣接する山部間のピッチ $P_s$ は $0.3\sim 1.2\mu\text{m}$ 、基板上から山部の頂点（ミクロの凸部を含む）までの高さは $0.8\sim 1.0\mu\text{m}$ であった。また、Fドープ $\text{SnO}_2$ 膜の表面は、ミクロの多数の凹凸を有しており、その凸部の高さ $H_b$ は $0.1\sim 0.2\mu\text{m}$ 、凸部間のピッチ $P_b$ は $0.1\sim 0.2\mu\text{m}$ 、凸部の底面径 $D_b$ は $0.2\sim 0.3\mu\text{m}$ であり、凸部の高さ $H_b$ ／底面径 $D_b$ は $0.73$ であった。さらに、後述する測定方法により、シート抵抗は $10\Omega/\square$ 、ヘイズ率は、 $65\%$ （ $400\sim 600\text{nm}$ 平均）、 $30\%$ （ $600\sim 800\text{nm}$ 平均）と求められ、浸液法による $550\text{nm}$ における透過率は $87\%$ であった。

第2の酸化物層であるFドープ $\text{SnO}_2$ 膜中のフッ素含有量と導電電子密度を定量するために、あらかじめシリカコートしたガラス基板上に四塩化錫、水、 $\text{HF}$ ガス、メタノールを吹き付けてFドープ $\text{SnO}_2$ 膜を形成した。基板温度、ガス流量は本例における第2の酸化物層の作成条件と同一条件で行った。得られたFドープ $\text{SnO}_2$ 膜を亜鉛を含む塩酸中で溶解した後、ガスクロマトグラフィーにより定量分析したところ、フッ素含有量は $\text{SnO}_2$ に対して $0.05\text{mol}\%$ であった。また、電子密度をホール効果（van der Pauw法）による

測定により求めたところ、 $1.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であった。なお、Fドーパ $\text{SnO}_2$ 膜の膜厚は、触針式膜厚計で測定したところ $0.6 \mu\text{m}$ であった。

## (2) 製造例 2

第1の酸化物の形成は、製造例1と同様の条件でシリカ膜を作製した後、シリカ膜付きガラス基板を $540^\circ\text{C}$ に加熱し、四塩化錫、水、塩化水素ガスを同時に吹き付けて行い、第1の酸化物である $\text{SnO}_2$ を形成した。四塩化錫はあらかじめ $45^\circ\text{C}$ に加熱し、窒素ガスを $4 \text{ L/分}$ で吹き込んで基板上に移送した。また $100^\circ\text{C}$ に加熱した水を $30 \text{ g/分}$ 、塩化水素ガスを $1.0 \text{ L/分}$ で基板に吹き付けた。第2の酸化物層の形成は、製造例1と同様の条件で行った。

得られた膜の膜表面の凹凸形状をSEM、AFMにより観察した。SEM観察によると、製造例1の実施例で得られた膜と同様、第2の酸化物層であるFドーパ $\text{SnO}_2$ 膜は連続層となっており、Fドーパ $\text{SnO}_2$ 膜によるガラス基板表面の被覆率は $100\%$ であった。SEM、AFM観察によると、山部の高さ $H_a$ は $0.8 \sim 1.2 \mu\text{m}$ 、隣接する山部間の間隔 $W_a$ は $0 \sim 0.6 \mu\text{m}$ 、山部の底面径 $D_a$ は $1.2 \sim 1.8 \mu\text{m}$ 、隣接する山部間のピッチ $P_a$ は $0.6 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 、基板上から山部の頂点（ミクロの凸部を含む）までの高さは $1.4 \sim 1.8 \mu\text{m}$ であった。また、Fドーパ $\text{SnO}_2$ 膜の表面は、ミクロの多数の凹凸を有しており、その凸部の高さ $H_b$ は $0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 、凸部間のピッチ $P_b$ は $0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 、凸部の底面径 $D_b$ は $0.2 \sim 0.3 \mu\text{m}$ であり、凸部の高さ $H_b$ ／底面径 $D_b$ は $0.73$ であった。また、後述する測定方法により、シート抵抗は $11 \Omega/\square$ 、ヘイズ率は $82\%$ （ $400 \sim 600 \text{ nm}$ 平均）、 $62\%$ （ $600 \sim 800 \text{ nm}$ 平均）と求められ、浸液法による $550 \text{ nm}$ における透過率は $86\%$ として求められた。

上記製造例1の実施例で得られた膜、および製造例2で得られた膜の電子顕微鏡写真をそれぞれ図6、図7に示す。図6のAおよび図6のBは、それぞれ倍率 $20000$ 倍、倍率 $3500$ 倍で表された膜表面の凹凸形状を示す電子顕微鏡写真である。同様に、図7のAおよび図7のBは、それぞれ倍率 $20000$ 倍、倍率 $3500$ 倍で表された膜表面の凹凸形状を示す電子顕微鏡写真である。これ

により、透明導電性酸化物膜が基体上に設けられた本発明の透明導電性酸化物膜付き基体がダブルテクスチャ構造を有していることが分かった。

得られた膜付き基板のシート抵抗、ヘイズ率、透過率の測定方法を以下に述べる。シート抵抗は、4端子法で測定した。導電性酸化物膜付基板を約3 cm角に切り出し、対向する2辺に、長さ3 cmの一对の電極を電極間距離が3 cmとなるように、膜の上に平行に取り付けた。次に、テスターで電極間の抵抗を測り、シート抵抗とした。ヘイズ率は分光光度計（日立製作所製U3400）を用いて測定した。測定波長範囲は400～800 nm、測定間隔は10 nmとした。まず光入射面をガラス面として、正透過法で透過率を測定した。このときの各波長における透過率を $T_d(\lambda)$ とする。次に内面球径150 mmφの積分球を装着し、サンプルの膜面を積分球に密着させて、積分球透過率を測定した。このときの各波長における透過率を $T_t(\lambda)$ とする。以上の測定結果からヘイズ率 $H_z(\lambda)$ を以下の式により算出した。

$$H_z(\lambda) = (T_t(\lambda) - T_d(\lambda)) \times 100 / T_t(\lambda) (\%)$$

分光透過率は、導電性酸化物基板表面の凹凸の大きさの違いによる測定誤差を最小にするために、浸液法を用いて行った。浸液法とは、導電性酸化物膜付基板の膜表面に、ジヨードメタンを数滴滴下して、透明石英ガラスで溶液を挟み込んで透過率を測定する方法である。ジヨードメタンによる吸収は、主に400 nm以下であることから、400～800 nmの範囲では、ジヨードメタンと石英ガラスによる吸収はほとんどない。分光透過率の測定は、分光光度計（日立製作所製U3400）に内面球径150 mmφの積分球（日立製作所製：150-0901）を装着して行った。

#### b) 比較例

異なる酸化物層を形成しないで、第2の酸化物層を形成した場合、小山部が拡大して連続層が形成しなかった例を示す。図8のAおよびBは、第1の酸化物（図8のA）上に第2の酸化物層を形成した（図8のB）電子顕微鏡写真である。

まず、300mm×300mm×1.1mm厚のソーダライムガラス基板をベルトコンベア炉（ベルト速度1m/分）で500℃に加熱し、まず5mol%のシランガスを含む窒素ガス4L/分と酸素ガス20L/分を同時に吹き付けシリカ膜を作製した。第1の酸化物である $\text{SnO}_2$ 膜は、このシリカ膜付きガラス基板を540℃に加熱した後に、四塩化錫、水、塩化水素ガスを同時に吹き付けて、第1の酸化物である $\text{SnO}_2$ を形成した。四塩化錫はあらかじめ45℃に加熱し、窒素ガスを2L/分で吹き込んで基板上に移送した。また100℃に加熱した水を15g/分、塩化水素ガスを0.5L/分で基板に吹き付けた。

次に、第2の酸化物層であるFドーパ $\text{SnO}_2$ 膜は、この基板を540℃に加熱した後に、四塩化錫、水、HFガス、メタノールを吹き付けて形成した。四塩化錫はあらかじめ45℃に加熱し、窒素ガスを12L/分吹き込んで基板上に移送した。また100℃に加熱した水を90g/分、HFガスを3L/分基板に吹き付けた。また、あらかじめ30℃に加熱したメタノールに窒素ガスを0.1L/分吹き込んで、基板に吹き付けた。しかしながら、異なる酸化物層が形成されていない場合は、異なる酸化物層が形成されている場合と同様の条件で第2の酸化物層を形成させようとしても、図8のBの電子顕微鏡写真に示すように、第1の酸化物からなる小山部が拡大した形状となった。

次に、本発明の太陽電池を以下に示す条件で製造した。

#### <光電変換層の形成>

次に、製造例1の実施例で得られた透明導電性酸化物膜付き基体を40mm×40mmの大きさに切り出して、透明導電性酸化物膜の上にp-i-n接合を有する光電変換層をプラズマCVD装置（島津製作所製SLCM14）により積層した。p-i-n接合とは、p層、i層、n層がこの順で形成（接合）されたものである。本実験に用いたp層、i層、n層およびp/iバッファ層の製膜条件の1例をそれぞれ表1、表2、表3および表4に示す。

#### <接触改善層、裏面電極層の形成>

次いで、前記光電変換層の上部に、Gaが亜鉛との総和に対し5mol%含有しているGZOターゲットを基体に対して60°傾け直流スパッタ法によりGZ

O層を約100nm形成した。スパッタは真空装置をあらかじめ $10^{-4}$ Pa以下に減圧した後、Arガスを75sccm、CO<sub>2</sub>ガスを1sccm導入して行ない、スパッタ中の圧力を $4 \times 10^{-1}$ Pa、スパッタパワーは $2.4 \text{ W/cm}^2$ とした。また、GZO膜中のGa含有量はターゲットと同様で亜鉛との総和に対し5mol%、基板温度は100℃とした。GZO単膜の性能は、比抵抗が $5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 、500～800nmにおいて吸収係数が $1 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ であった。最後にGZO膜上に裏面電極層としてAg膜を、Agターゲットを用いてArガス雰囲気ですパッタ法（スパッタ中の圧力： $4 \times 10^{-1}$ Pa、スパッタパワー： $1.4 \text{ W/cm}^2$ ）により約200nmの膜厚で形成し、最終的に5mm×5mmの大きさの太陽電池を作製した。

このようにして得られた太陽電池に、ソーラーシミュレータでAM（エアマス）1.5の光を照射し、短絡電流、開放端電圧、曲線因子の測定結果から光電変換効率を求めた。太陽電池の各層の膜厚は下記表5に示す通りである。

太陽電池特性（IV特性、分光感度）の測定はオフトリサーチ社製CE-24型ソーラーシミュレータを用いた。IV測定時におけるソーラーシミュレータの照射光スペクトルはAM1.5、光強度は $100 \text{ mA/cm}^2$ とした。その結果、短絡電流は $18.7 \text{ mA/cm}^2$ 、開放電圧は0.81V、曲線因子は0.71、変換効率は10.8%であった。

次に、製造例2の実施例で得られた透明導電性酸化物膜付き基体を用いて、製造例1と同様の方法により光電変換層を形成し、太陽電池を得た。

上記方法により得られた太陽電池を製造例1と同様に太陽電池特性を求めたところ、短絡電流は $19.3 \text{ mA/cm}^2$ 、開放電圧は0.81V、曲線因子は0.71、変換効率は11.1%であった。

さらに、比較例で得られた透明導電性酸化物膜付き基体を用いて、製造例1と同様の方法により光電変換層を形成し、太陽電池を得た。しかし、上記方法により得られた太陽電池は、太陽電池として機能しなかった。

表 1

| 表 1 p 層製膜条件                                   |                        |
|---|------------------------|
| 基板表面温度  | 180 °C                 |
| 圧 力   | 40 Pa                  |
| R F パ ワ ー                                     | 0.03 W/cm <sup>2</sup> |
| ガス流量 SiH <sub>4</sub>                         | 10 sccm                |
| CH <sub>4</sub>                               | 20 sccm                |
| H <sub>2</sub>                                | 20 sccm                |
| H <sub>2</sub> /B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | 100 sccm               |
| (B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm)    |                        |

表 2

| 表 2 i 層製膜条件           |                        |
|-----------------------|------------------------|
| 基板表面温度                | 180 °C                 |
| 圧 力                   | 27 Pa                  |
| R F パ ワ ー             | 0.03 W/cm <sup>2</sup> |
| ガス流量 SiH <sub>4</sub> | 10 sccm                |

表 3

| 表 3 n 層製膜条件                     |                        |
|---------------------------------|------------------------|
| 基板表面温度                          | 180 °C                 |
| 圧 力                             | 40 Pa                  |
| R F パ ワ ー                       | 0.03 W/cm <sup>2</sup> |
| ガス流量 SiH <sub>4</sub>           | 10 sccm                |
| H <sub>2</sub>                  | 100 sccm               |
| H <sub>2</sub> /PH <sub>3</sub> | 100 sccm               |
| (PH <sub>3</sub> : 1000 ppm)    |                        |



表 4

表 4 p/i バッファ層製膜条件

|                       |                        |
|-----------------------|------------------------|
| 基板表面温度                | 180 °C                 |
| 圧力                    | 27 Pa                  |
| R F パワー               | 0.03 W/cm <sup>2</sup> |
| ガス流量 SiH <sub>4</sub> | 10 sccm                |
| CH <sub>4</sub>       | 0~20 sccm              |
| H <sub>2</sub>        | 20 sccm                |

表 5

表 5

|               |        |
|---------------|--------|
| p 層膜厚         | 10 nm  |
| p-SiC バッファ層膜厚 | 8 nm   |
| i 層膜厚         | 350 nm |
| n 層膜厚         | 40 nm  |
| GZO 膜厚        | 10 nm  |
| Ag 膜厚         | 200 nm |

## 産業上の利用可能性

本発明により得られるダブルテクスチャ構造を有する透明導電性酸化物膜付き基体は、低抵抗、高透明で、量産性に優れており、太陽光の全波長域（300 nm～3 μm）で良好な光散乱性能を有している。また、本発明の製造方法によれば該基体を生産性よく得ることができる。この基体を薄膜シリコン系光電変換素子用基板に用いれば、光電変換効率に優れた光電変換素子（特に太陽電池）を得ることができる。

## 請求の範囲

1. 複数の山部と複数の平坦部とで構成され、該山部および該平坦部の表面がミクロの多数の凸部を連続して有している透明導電性酸化物膜が基体上に設けられたことを特徴とする透明導電性酸化物膜付き基体。
2. 前記凸部の底面径が $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 、高さ／底面径の比が $0.7 \sim 1.2$ であることを特徴とする請求項1に記載の透明導電性酸化物膜付き基体。
3. 透明導電性酸化物膜が基体上に設けられた透明導電性酸化物膜付き基体のヘイズ率が、 $400 \sim 800 \text{ nm}$ の波長全域にわたって $10 \sim 95\%$ であり、ヘイズ率の最大値と最小値の絶対値の差（最大値－最小値）が $50\%$ 以下であることを特徴とする透明導電性酸化物膜付き基体。
4. 前記透明導電性酸化物膜付き基体のヘイズ率が、 $400 \sim 600 \text{ nm}$ の波長領域において $40 \sim 70\%$ （ $400 \sim 600 \text{ nm}$ 平均）、 $600 \sim 800 \text{ nm}$ の波長領域において $20 \sim 40\%$ （ $600 \sim 800 \text{ nm}$ 平均）であることを特徴とする請求項3に記載の透明導電性酸化物膜付き基体。
5. 第1の酸化物からなる不連続な小山部と、その上に形成される第2の酸化物からなる連続層であって、該連続層の表面にミクロの多数の凸部を連続して有する連続層とからなる透明導電性酸化物膜が基体上に設けられたことを特徴とする透明導電性酸化物膜付き基体。
6. 前記透明導電性酸化物膜付き基体のシート抵抗が $8 \sim 20 \Omega/\square$ 、浸液法による $550 \text{ nm}$ における透過率が $80 \sim 90\%$ であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の透明導電性酸化物膜付き基体。
7. 前記小山部の底面径が $0.2 \sim 2.0 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項5に記載の透明導電性酸化物膜付き基体。
8. 前記第1の酸化物が、 $\text{SnO}_2$  からなるか、またはフッ素を含有する $\text{SnO}_2$  からなり、フッ素の含有割合が $\text{SnO}_2$  に対して、 $0.01 \text{ mol}\%$ 以下であることを特徴とする請求項5に記載の透明導電性酸化物膜付き基体。
9. 前記第2の酸化物が、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ および $\text{In}_2\text{O}_3$  からなる群より

選択される少なくとも1種を含む透明導電性酸化物であることを特徴とする請求項5～8のいずれかに記載の透明導電性酸化物膜付き基体。

10. 前記第2の酸化物が、フッ素をドーピングした錫を主成分とする $\text{SnO}_2$ であり、フッ素を $\text{SnO}_2$ に対し、0.01～4mol%含み、導電電子密度が $5 \times 10^{19} \sim 4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であることを特徴とする請求項5～9のいずれかに記載の透明導電性酸化物膜付き基体。

11. 前記第1の酸化物からなる不連続な小山部と、前記第2の酸化物からなる連続層との間に、第1および第2の酸化物とは組成が異なる酸化物からなる膜が形成されたことを特徴とする請求項5～10のいずれかに記載の透明導電性酸化物膜付き基体。

12. 前記第1の酸化物が $\text{SnO}_2$ 、異なる酸化物が $\text{SiO}_2$ 、第2の酸化物がフッ素ドーピングされた $\text{SnO}_2$ であることを特徴とする請求項11に記載の透明導電性酸化物膜付き基体。

13. 前記透明導電性酸化物膜付き基体のヘイズ率が、400～800nmの波長全域にわたって10～95%であることを特徴とする請求項1、2、5、6、7、8、9、10、11または12に記載の透明導電性酸化物膜付き基体。

14. 透明基体上に、第1の酸化物からなる不連続な小山部を常圧CVD法により形成し、その上に第2の酸化物からなる連続層を形成することを特徴とする請求項1～13のいずれかに記載の透明導電性酸化物膜付き基体の製造方法。

15. 前記小山部を、四塩化錫、水、および塩化水素を用いた常圧CVD法により形成することを特徴とする請求項14に記載の透明導電性酸化物膜付き基体の製造方法。

16. 前記第1の酸化物からなる不連続な小山部上に、第2の酸化物からなる連続層を常圧CVD法により形成することを特徴とする請求項14に記載の透明導電性酸化物膜付き基体の製造方法。

17. 前記第1の酸化物からなる不連続な小山部と、前記第2の酸化物からなる連続層との間に、第1および第2の酸化物とは組成が異なる酸化物からなる膜を常圧CVD法により形成することを特徴とする請求項16に記載の透明導電性

酸化物膜付き基体の製造方法。

18. 請求項1～13のいずれかに記載の透明導電性酸化物膜付き基体上に、光電変換層を介して、裏面電極を有する光電変換素子。

19. 前記光電変換層が、p、i、n層がこの順に形成された層であることを特徴とする請求項18に記載の光電変換素子。

20. 前記裏面電極が、Agを膜中に95mol%以上含有する金属膜であることを特徴とする請求項18に記載の光電変換素子。

21. 前記金属膜が、PdまたはAuを膜中に0.3～5mol%含有していることを特徴とする請求項20に記載の光電変換素子。

22. 前記光電変換層と前記裏面電極との間で、前記裏面電極と裏面電極に直近のn層との間に、接触改善層を有していることを特徴とする請求項18～21のいずれかに記載の光電変換素子。

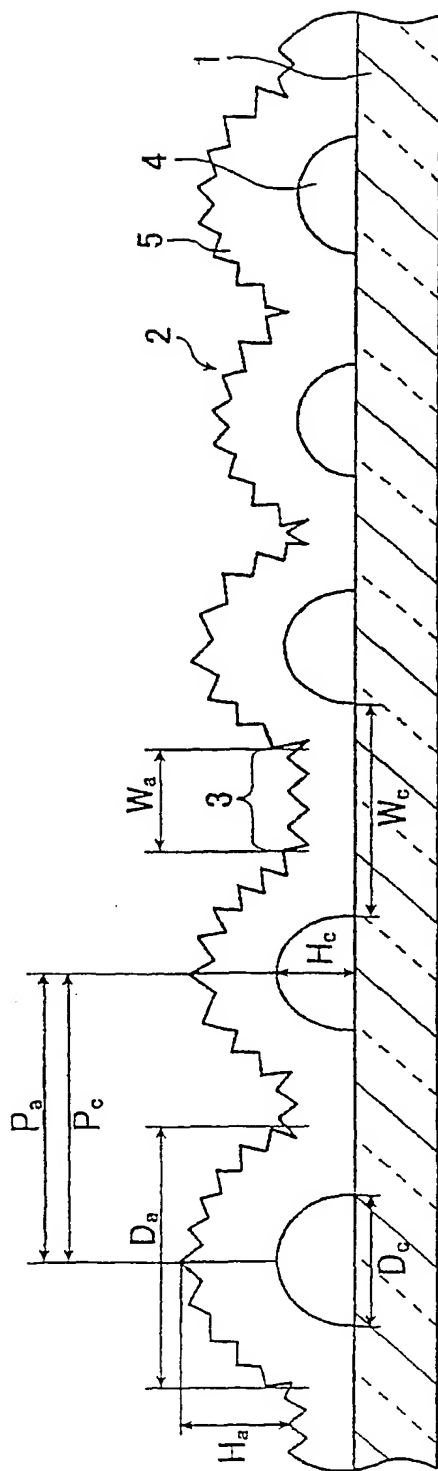
23. 前記接触改善層の比抵抗が、 $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする請求項22に記載の光電変換素子。

24. 前記接触改善層の吸収係数が、波長領域500～800nmにおいて、 $5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 以下であることを特徴とする請求項22または23に記載の光電変換素子。

25. 前記接触改善層が、酸化亜鉛(ZnO)を主成分とし、膜中の全金属成分の90原子%以上がZnであることを特徴とする請求項22～24のいずれかに記載の光電変換素子。

26. 前記ZnOを主成分とする層が、GaまたはAlをZnとの総和に対して0.3～10mol%含有していることを特徴とする請求項25に記載の光電変換素子。

図 1



2 / 7

図 2

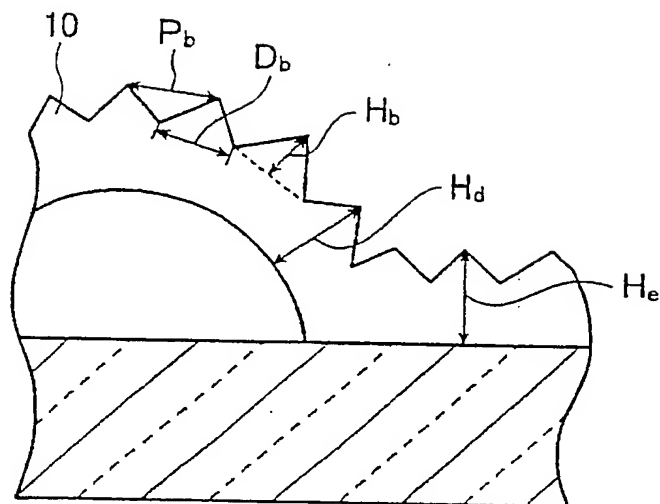
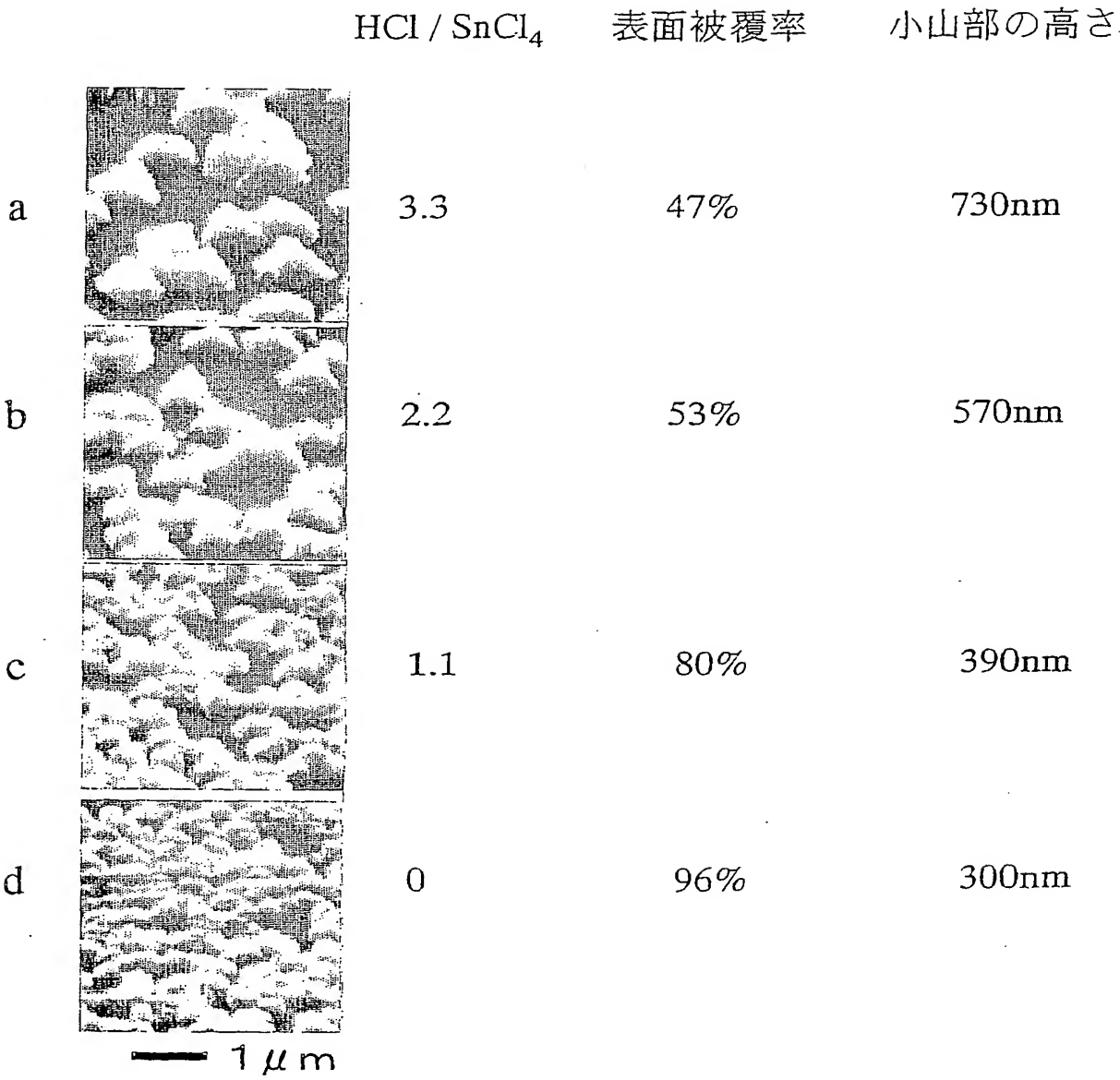


図3



4 / 7

図 4

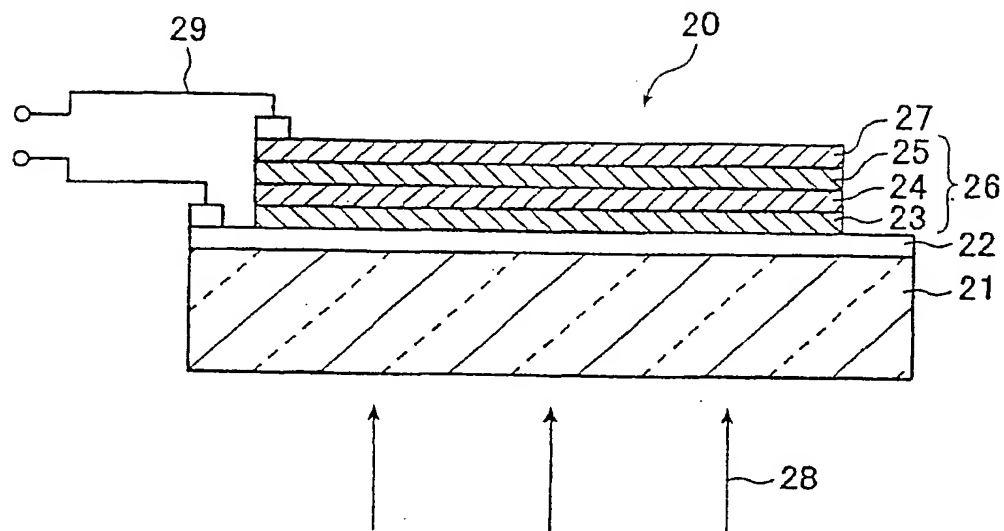


図 5

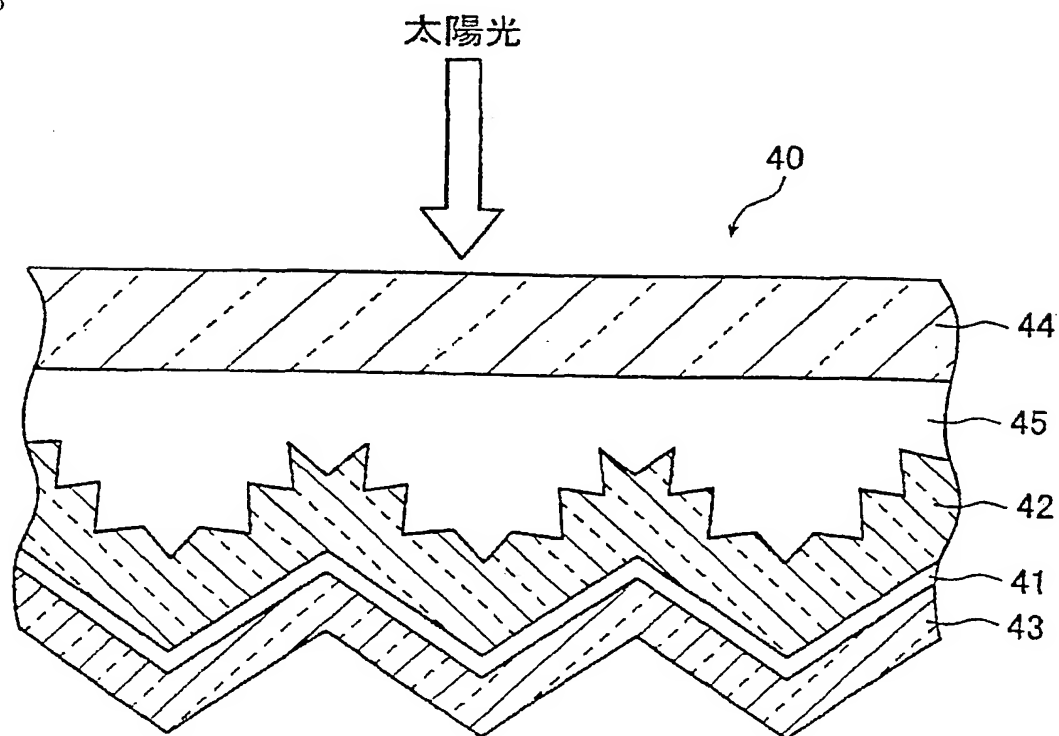




図 6

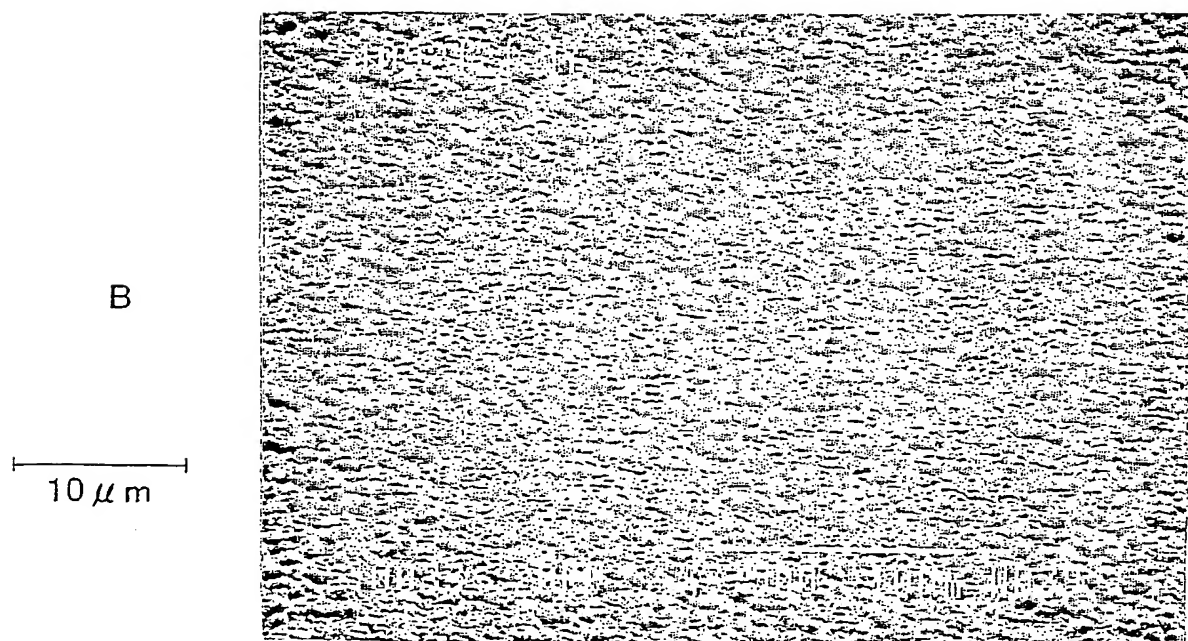
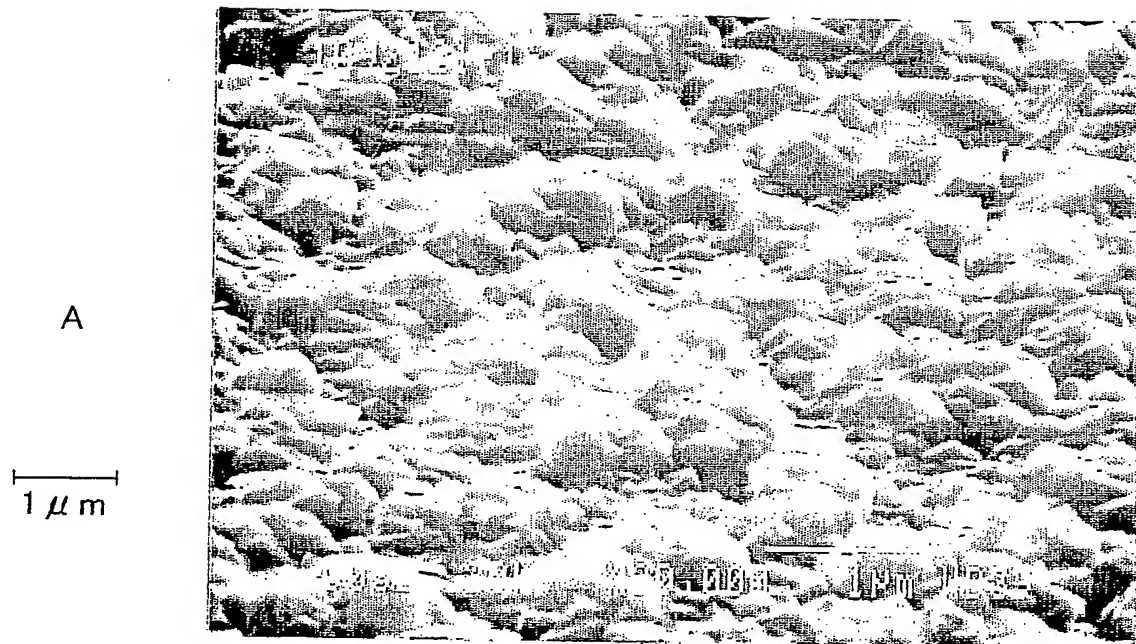
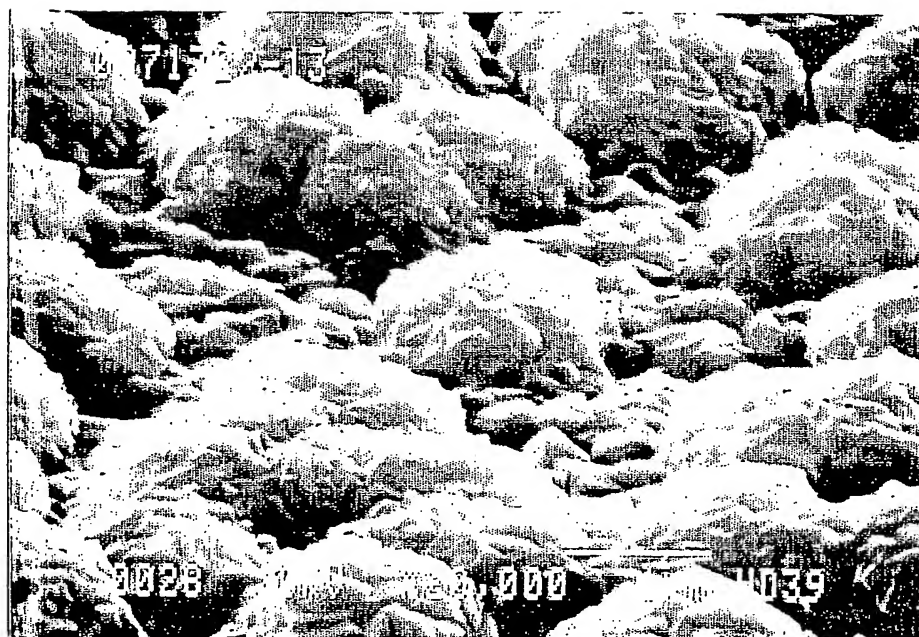
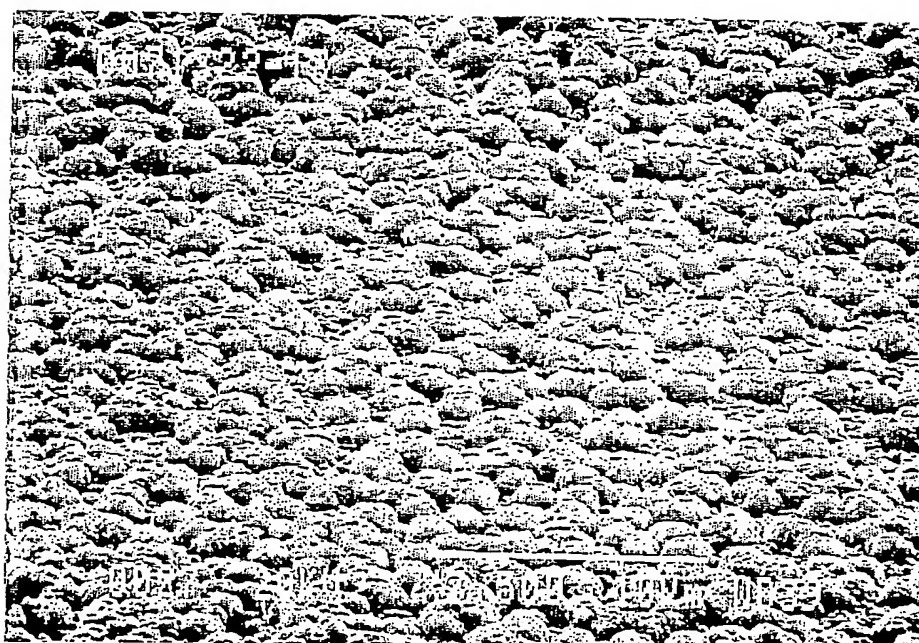


図 7

A  
1  $\mu$  m



B  
10  $\mu$  m



7 / 7

図 8



A



— 1  $\mu$ m



B

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/10801

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01B5/14, H01B13/00, H01M14/00, H01L31/04, B32B9/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01B5/14, H01B13/00, H01M14/00, H01L31/04, B32B9/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1926-1996 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2003 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2003 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2003 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No.  |
|-----------|--|--|
| X<br>Y    | JP 2001-176334 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.),<br>29 June, 2001 (29.06.01),<br>Claims; Par. Nos. [0013] to [0033]; Figs. 1 to 2<br>(Family: none)                                 | 1, 3-7, 9, 13<br>2, 8, 10, 12,<br>14-15, 18-26               |
| X<br>Y    | JP 1-132004 A (Nippon Soda Co., Ltd.),<br>24 May, 1989 (24.05.89),<br>Claims; page 3, upper left column, line 2 to page<br>4, lower left column, line 19; Figs. 1 to 2<br>(Family: none) | 1, 3-6, 9, 11,<br>13, 16-17<br>2, 8, 10, 12,<br>14-15, 18-26 |
| Y         | WO 88/09265 A1 (GLASSTECH SOLAR INC.),<br>01 December, 1988 (01.12.88),<br>Claim 1<br>& US 4808462 A   | 2, 14-15   |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
10 January, 2003 (10.01.03)

Date of mailing of the international search report  
28 January, 2003 (28.01.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/10801

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| Y         | JP 8-78714 A (Sanyo Electric Co., Ltd.),<br>22 March, 1996 (22.03.96),<br>Claims; Fig. 1<br>(Family: none)  | 12                    |
| Y         | JP 9-293892 A (Canon Inc.),<br>11 November, 1997 (11.11.97),<br>Claims; Par. Nos. [0059] to [0068], [0108] to<br>[0111]; Fig. 1<br>(Family: none) | 8,10,18-26            |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01B5/14, H01B13/00, H01M14/00, H01L31/04,  
B32B9/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01B5/14, H01B13/00, H01M14/00, H01L31/04,  
B32B9/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                        | 関連する<br>請求の範囲の番号              |
|-----------------|--|-------------------------------|
| X               | J P 2001-176334 A (三菱重工業株式会社) 200                        | 1, 3-7, 9, 13                 |
| Y               | 1. 06. 29【特許請求の範囲】、【0013】-【003<br>3】、【図1】-【図2】 (ファミリーなし) | 2, 8, 10, 12,<br>14-15, 18-26 |
| X               | J P 1-132004 A (日本曹達株式会社) 1989. 0                        | 1, 3-6, 9, 11,<br>13, 16-17   |
| Y               | 5. 24 特許請求の範囲, 第3頁左上欄第2行-第4頁左下欄第<br>19行, 第1-2図 (ファミリーなし) | 2, 8, 10, 12,<br>14-15, 18-26 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10. 01. 03

国際調査報告の発送日

28.01.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高木 康晴



4 X

2930

電話番号 03-3581-1101 内線 3475

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |  |                  |
|-----------------------|--|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示  | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| Y                     | WO 88/09265 A1 (GLASSTECH SOLAR<br>INC. ) 1988. 12. 01 Claim1<br>& US 4808462 A                              | 2, 14-15         |
| Y                     | JP 8-78714 A (三洋電機株式会社) 1996. 03.<br>22 【特許請求の範囲】 , 【図1】 (ファミリーなし)   | 12               |
| Y                     | JP 9-293892 A (キャノン株式会社) 1997. 1<br>1. 11 【特許請求の範囲】 , 【0059】 - 【0068】 , 【0<br>108】 - 【0111】 , 【図1】 (ファミリーなし) | 8, 10, 18-26     |